

Vdovičenko, N.N., Žavoronok, V.I., Ratobyl'skaja, L.D.

UNTERSUCHUNG DER KRISTALLCHEMISCHEN BESONDERHEITEN VON  
APATIT UND KALZIT UND ENTWICKLUNG IHRER SELEKTIVEN  
FLOTATION

Deutsche Vollübersetzung aus:

Veščestvennyj sostav i obogatimost' mineral'nogo syr'ja.  
Moskva: Verlag "Nauka", 1978, S. 122 - 125.

Russ.: **ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ  
АПАТИТА И КАЛЬЦИТА  
И РАЗРАБОТКА РЕЖИМА ИХ СЕЛЕКТИВНОЙ ФЛОТАЦИИ**

Izučenie kristallochimičeskich osobennostej  
apatita i kal'cita  
i razrabotka režima ich selektivnoj flotacii

Die selektive Flotation polarer salzartiger Kalziumminerale ist ein schwieriges und teilweise ungelöstes Problem. Dies gilt in erster Linie für Fragen der Karbonat-Phosphat-Trennung, da die Minerale dieser Klassen annähernd physikalisch-chemische Eigenschaften besitzen.

Die Lösung dieses Problems bedingte Untersuchungen der theoretischen und technischen Aspekte, die die Erforschung der kristallchemischen Eigenschaften von Apatit und Kalzit in Verbindung mit der Feststellung der Bedingungen ihrer selektiven Flotationstrennung einschließen. Da an der Spaltfläche dieser Minerale gleichartige Kationen  $\text{Ca}^{2+}$  und größtenteils annähernd gleiche Anionen  $\text{PO}_4^{3-}$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  anfallen, muß man die Abschätzung ihrer Adsorptions- und Flotationseigenschaften

auf einen Vergleich der Art der Bindungen zwischen den Kationen und Anionen, des Zustands der Spaltfläche und der Unterschiede in Zusammensetzung und Struktur der Anionen abstellen.

Die Kalziumkationen an der Oberfläche des Kalzits sind energetisch homogen. Bei der Spaltung an einer Oberfläche mit vollständiger Spaltbarkeit ( $10\bar{1}1$ ) besitzen sie die Ladung  $+1/3$  und sind über die gesamte Spaltfläche gleichmäßig verteilt.

Die Kalziumkationen an der Oberfläche des Apatits sind weniger homogen. Bei Spaltung an Oberflächen mit unvollständiger Spaltbarkeit ( $0001$  und  $10\bar{1}0$ ) haben sie die Ladung  $+2/3$  ( $\text{Ca}_I^{2+}$ ) und  $+2/7$  ( $\text{Ca}_{II}^{2+}$ ), wobei die  $\text{Ca}_I$ -Kationen an der Oberfläche liegen und die  $\text{Ca}_{II}$ -Kationen in Vertiefungen zwischen den Anionen. Berücksichtigt man die unvollständige Spaltbarkeit, ist ihre energetische Inhomogenität unter realen Bedingungen anscheinend noch größer.

Außerdem wird die glatte homogene Spaltfläche des Kalzits gleichmäßig hydratisiert, was durch die Ladungen  $+1/3$  und  $-1/3$  und die ordnungsmäßig einheitliche Hydratationswärme der  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen und  $\text{CO}_3^{2-}$ -Anionen bedingt wird, mit je 386 und 332 kcal/mol /1/. Die an Oberflächen, welche einer unvollständigen Spaltbarkeit entsprechen, gespaltene ungleichmäßige muschelige Oberfläche des Apatits hydratisiert äußerst ungleichmäßig bei überwiegender Hydratisierung der  $\text{Ca}_I^{2+}$ -Kationen mit der Ladung  $+2/3$ . Die  $\text{PO}_4^{3-}$ -Anionen werden offensichtlich schwächer hydratisiert als die  $\text{CO}_3^{2-}$ -Anionen /2/. Die plane Konfiguration des  $\text{CO}_3^{2-}$ -Anions bedingt einen freien Zugang polarer Wassermoleküle zum zentralen Kohlenstoffatom ( $\text{C}^{4+}$ ), was eine Bindung mit dem Sauerstoff der Wassermoleküle gewährleistet. Das Phosphoratom ( $\text{P}^{5+}$ ) im tetraedrischen  $\text{PO}_4^{3-}$ -Anion ist hingegen stark abgeschirmt durch negativ geladene Sauerstoffatome, aufgrund dessen eine nur schwache Wasserstoffbindung möglich ist.

Die aufgezeigten Unterschiede zwischen dem Apatit und dem Kalzit waren eine Voraussetzung für ihre Flotationstrennung. Nach unserer Meinung können diese Unterschiede jedoch nicht genutzt werden, wenn man die normalerweise verwendeten Karboxylkollektoren einsetzt, da die Ähnlichkeit der Strukturen des Kalzitanions und der Solidophilgruppierung der Karbonsäuren an der Kalzitoberfläche eine höhere Adsorption letzterer hervorrufen kann. In diesem Zusammenhang können einige wahrscheinliche Flotationsselektionsweisen von Apatit und Kalzit aufgezeigt werden: 1) Einsatz von heteropolaren oberflächenaktiven Substanzen (OFS) als Anionenkollektoren mit der Gruppe  $\text{PO}_4^{3-}$  im Solidophilanteil, wobei die Gruppe vom gleichen Typ ist wie die Anionen des Apatit-Kristallgitters; 2) Ermittlung des Hydrophilreagens, also des Modifikators aus der Gruppe der Polyphosphorsalze, der aktiv auf die Kalziumkationen an der Oberfläche des Minerals einzuwirken vermag.

Die günstigste Bildung eines hydrophilierten Überzugs auf dem Kalzit wird dabei durch die Einwirkung des Depressors auf die homogenen Ca-Kationen (mit der Ladung  $+1/3$ ) gewährleistet, die gleichmäßig über die gesamte Spaltoberfläche des Kalzits verteilt sind. Die Depression des Kalzits wird durch den hohen Hydratationsgrad der  $\text{CO}_3^{2-}$ -Anionen verstärkt.

Am Apatit werden in erster Linie die an der Oberfläche liegenden aktivsten  $\text{Ca}_{\text{I}}^{2+}$ -Kationen (mit der Ladung  $+2/3$ ) blockiert, die 40% aller Kationen ausmachen. Größe und Selektivität der Hydrophilierung werden durch die Konzentration des Depressors reguliert.

Die überwiegende Hydrophobierung und Flotation des Apatits wird durch die Bildung von Adsorptionsstrukturen gewährleistet. Diese sind bei den durch die Ladung  $+2/7$  unkompensiert gebliebenen  $\text{Ca}_{\text{II}}^{2+}$ -Kationen lokalisiert. Die Flotation des Apatits wird begünstigt durch den ungleichmäßigen Hydratationsgrad der  $\text{PO}_4^{3-}$ -Anionen, verglichen mit den  $\text{CO}_3^{2-}$ -Anionen des Kalzits. Die experimentelle Überprüfung bestätigte diese Annahmen.

Durch Messen der Kontaktwinkel, der Adhäsionskraft der Mineralpartikel zur Blase und durch Flotationsversuche in einem Hallimond-Rohr wurde festgestellt, daß die Alkylphosphate spezifische oberflächenaktive Eigenschaften bezüglich des Apatits besitzen. Dabei besitzen diejenigen Alkylphosphate die größte Flotationsaktivität, die 6 - 10 Kohlenstoffatome im Radikal enthalten. Die niedrigen  $\text{KKM}^{1)}$ -Werte der Alkylphosphate ( $5,2 \cdot 10^{-4}$  -  $3,5 \cdot 10^{-5}$  mol/l), die durch den schwachen Hydratationsgrad der funktionellen Gruppe bedingt sind, prädestinieren die Möglichkeit, bei der Flotation nur Homologe mit relativ kurzer Kohlenstoffkette zu verwenden. Dies steigert ihre Fixierungsselektivität auf der Mineraloberfläche. Eine starke Selektivität des Prozesses wird erreicht durch Verwendung von isostrukturellen OFS mit doppelter Substitution.

Die Adsorption von  $^{32}\text{P}$ -markiertem Natrium-diisooktylphosphat an der Oberfläche von Apatit und Kalzit steht praktisch in linearer Abhängigkeit zur ursprünglichen Konzentration und nimmt auch nach Erreichen der  $\text{KKM}$  nicht ab.

An der Mineraloberfläche wird nur ein geringer Teil des eingebrachten Reagens adsorbiert. Bei einer Konzentration des Reagens von  $2,18 \cdot 10^{-4}$  mol/l, was eine 85%ige Abtrennung des Apatits garantiert, beträgt die spezifische Adsorption  $13,5 \cdot 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>. Dies gewährleistet eine 8%ige Adsorption des eingebrachten Reagens. Am Kalzit beträgt die spezifische Adsorption unter diesen Bedingungen  $10,5 \cdot 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>, und seine Abtrennung bei Flotation 42%. Viermaliges Waschen mit Wasser desorbiert von der Apatitoberfläche 75% und von der Kalzitoberfläche 90% des fixierten Reagens.

Natrium-diisooktylphosphat steigert den negativen Wert des Potentials beim Apatit stärker als beim Kalzit. Dies bestätigt die Angaben über die überwiegende Adsorption dieses Reagens an Apatit.

---

1)  $\text{KKM}$  - Kritische Konzentration der Myzellbildung

Die Infrarotspektren der mit Natrium-diisooktylphosphat behandelten Minerale zeigen, daß an der Oberfläche des Apatits und des Kalzits neben der Absorptionsbande des Kollektors bei  $1245\text{ cm}^{-1}$  auch Banden auftreten, die der Bande  $1270\text{ cm}^{-1}$  nahekommen, was charakteristisch ist für Kalzium-isooktylphosphat. Beim Kalzit überwiegt dabei die physikalische Sorption (schwache Bande bei  $1266\text{ cm}^{-1}$ ). Beim Apatit wurde neben der physikalischen Sorption eine stärkere chemische Einwirkung auf die Bildung einer neuen Oberflächenverbindung festgestellt, die ihrer Natur nach nahe bei der Volumenverbindung, also dem Kalzium-isooktylphosphat liegt. Mittels Papierchromatographie und chemischer Analyse wurde diese Verbindung als Kalziumsalz der Isooktylphosphorsäure identifiziert.

Der von uns bestimmte Pk-Wert des Diisooktylphosphats beträgt 1,8. Offensichtlich sorbiert Diisooktylphosphat in einem alkalischen Medium an der Mineraloberfläche in Ionenform, tritt im Monomolekularfilm in Wechselwirkung mit den  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen und bildet ein schwer lösliches Kalziumsalz, das die Oberfläche hydrophobiert. Die Bildung des Monomolekularfilmes bedingt eine weitere Fixierung der Polyschichten.

Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen wurden zugrundegelegt, um ein technisches Verfahren zur Gewinnung von Apatitkonzentraten aus Kalziumcarbonaten auszuarbeiten. Das erarbeitete Aufbereitungsschema beinhaltet Erzzerkleinerung auf  $-0,15\text{ mm}$ , Entschlammung nach Klasse  $0,04\text{ mm}$  vor der Flotation und nach Klasse  $0,074\text{ mm}$  nach der Hauptflotation und der 1. Reinigung, Haupt- und Kontrollflotation und dreimaligen Reinigung. Aus dem Erz mit  $3,7\%$   $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $36\%$   $\text{CO}_2$  wurden Apatitkonzentrate gewonnen, die den Forderungen der chemischen Verfahrenstechnik entsprechen, sowie Kalzitprodukte für die Zementherstellung.

L i t e r a t u r

1. Мищенко К.П. Сольватация ионов в растворах электролитов. - "АФХ", 1952, т. 26, вып. 12, с. 1736-1760.

Мищенко, К.П.: Sol'vatacija ionov v rastvorach élektrolitov.  
In: Žurnal fizičeskoj chimii. Moskva, 26 (1952), Nr 12,  
S. 1736 - 1760.  
<Ionensolvatation in Elektrolytlösungen; russ.>

2. Коттон-Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия, ч. 2. М., ИЛ, 1969.

Kotton, F., Wilkinson, Dž.  
Sovremennaja neorganičeskaja chimija. Část' 2.  
Moskva: Verlag "Inostrannaja literatura", 1969.  
Übersetzung aus dem Englischen:  
Cotton, Frank Albert, Wilkinson, Geoffrey  
Anorganische Chemie (Advanced inorganic chemistry, dt.). Eine  
zusammenfassende Darstellung für Fortgeschrittene. Übers.v.  
Heinz P. Fritz. Weinheim: Chemie, 1982, 4. Aufl.

---

Stuttgart, den 14. September 1983

übersetzt von

*Ottmar Pertschi*  
(Ottmar Pertschi)  
Dipl.-Übersetzer